Beitrag zur Kenntnis der

aromatischen Antimonverbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Arwed Günther,
Apotheker aus Breslau.

ROSTOCK
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1904.

Ref.: Herr Professor Dr. A. Michaelis.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549202_0137

Einleitung.

Aromatische Antimonverbindungen wurden zuerst von A. Michaelis im Jahre 1886 dargestellt. Diese Verbindungen leiten sich vom Antimontrichlorid $SbCl_3$ in der Weise ab, dass die Chloratome durch aromatische Radikale ganz oder teilweise ersetzt sind. Die ebenfalls von Michaelis entdeckten aromatischen Phosphor- und Arsenverbindungen sind in analoger Weise Derivate des Phosphor- und Arsentrichlorids.

Es sind jedoch bei den Phosphor- und neuerdings auch bei den Arsenverbindungen solche bekannt, die sich vom Phosphorwasserstoff PH_3 beziehungsweise Arsenwasserstoff AsH_3 ableiten, wie z. B. das Phenylphosphin $C_6H_5PH_2$ und das von Palmer und Dehn[1] dargestellte Phenylarsin $C_6H_5AsH_2$. Analoge Stibine sind bis jetzt nicht bekannt und werden auch wahrscheinlich nicht zu erhalten sein, da der Antimonwasserstoff keinen basischen Charakter mehr besitzt.

In der aliphatischen Reihe wurden organische Antimonverbindungen besonders von Landolt und Bukton untersucht.

---

1) Ber. XXXIV, 3598.

Die zuerst dargestellte aromatische Antimonverbindung war das Triphenylstibin $(C_6H_5)_3Sb$, welches von Michaelis und Reese[1] analog der Darstellung des Triphenylarsins[2] durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Chlorbenzol, Antimontrichlorid und Benzol erhalten wurde. Von dieser Verbindung leiten sich ab das Triphenylstibindichlorid $(C_6H_5)_3SbCl_2$, das Oxyd $(C_6H_5)_3SbO$ und das Hydroxyd $(C_6H_5)_3Sb(OH)_2$. Theoretisch sind noch zwei weitere Reihen von Verbindungen möglich, die sich vom Antimontrichlorid in der Weise ableiten, dass nur zwei oder ein Chloratom gegen aromatische Radikale ersetzt werden. Die Verbindungen der ersten Reihe, deren Anfangsglied die Zusammensetzung $(C_6H_5)_2SbCl$ haben würde, wären als Diphenylantimonverbindungen zu bezeichnen. Die der zweiten Reihe sind die Monophenylantimonverbindungen, welche von Hasenbäumer[3] beschrieben worden sind. Das Anfangsglied dieser Reihe ist das Monophenylchlorstibin $C_6H_5SbCl_2$.

Die Monophenylarsenverbindungen sind schon weit früher von La Coste und Reese[4] dargestellt worden.[5] Sie arbeiteten nach zwei verschiedenen Methoden:

1. Einwirkung von Arsentrichlorid auf Quecksilberdiphenyl.

Die Reaktion verläuft dann nach folgender Gleichung:

$$Hg(C_6H_5)_2 + 2\,AsCl_3 = 2\,C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2.$$

---

1) Ann. 233, 39.
2) Ber. XV, 2876.
3) Inaug. Diss. Rostock, 1898.
4) Ber. XV, 2876.
5) Anm. 320, 271.

2. Erhitzen von Triphenylarsin mit Arsentrichlorid auf höhere Temperatur.

In diesem Falle erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,C_6H_5AsCl_2.$$

Bei einem Versuche, das Monophenylchlorstibin der ersten Methode entsprechend darzustellen, erhielt Hasenbäumer bei höherer Temperatur in grosser Menge Monophenylquecksilberchlorid neben $(C_6H_5)_3SbCl_2$ und $(C_6H_5)_2SbCl_3$. Bei sehr hoher Temperatur trat jedoch vollständige Zersetzung ein. Reese[1] hatte bereits versucht, nach der andern Methode durch Erhitzen von Triphenylstibin mit Antimontrichlorid das Monophenylchlorstibin darzustellen.

Diese Versuche schlugen jedoch fehl, da bei niederer Temperatur überhaupt keine Einwirkung eintrat und bei höherer Temperatur sich das Gemisch unter Abscheidung von Kohle und Antimon vollkommen zersetzte. Hasenbäumer[2] änderte diese Methode in der Weise ab, dass er das Gemisch aus Triphenylstibin und Antimontrichlorid mit etwas wasserfreiem Xylol verdünnt, im Schiessrohr auf 240° erhitzte. Auf diese Weise erhielt er kleine Mengen Monophenylchlorstibin. Als Derivate dieser Verbindung stellte er das Monophenylantimonoxyd C_6H_5SbO, das Sulfid C_6H_5SbS und die Monophenylstibinsäure $C_6H_5SbO(OH)_2$ dar. Das Anfangsglied der Diphenylantimon-Verbindungen konnte bis jetzt noch nicht erhalten werden. Von Michaelis und Reese[3]

1) Ann. 233, 58.
2) Inaug. Diss. Rostock, 1898.
3) Ann. 233, 57.

ist versucht worden, das Diphenylchlorstibin durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Triphenylstibin zu erhalten. Die Umsetzung sollte hierbei nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$(C_6H_5)_3Sb + HgCl_2 = (C_6H_5)_2SbCl + C_6H_5HgCl$.

Die Reaktion verlief jedoch nach der Gleichung:

$(C_6H_5)_3Sb + 2\,HgCl_2 = (C_6H_5)_3SbCl_2 + Hg_2Cl_2$.

Es entstand also nur Triphenylstibindichlorid. Ausserdem wirkte das Triphenylstibin auf das Quecksilberchlorid reduzierend ein unter Bildung von Quecksilberchlorür.

Derivate des Diphenylchlorstibins sind jedoch bereits bekannt und ebenfalls von A. Michaelis und Reese[1] dargestellt worden. Das Diphenylstibintrichlorid $(C_6H_5)_2SbCl_3 + H_2O$ erhielten sie bei der Darstellung des Triphenylstibins. Die Bildung dieses Chlorides erfolgt nach der Gleichung:

$2\,C_6H_5Cl + SbCl_3 + Na_2 = (C_6H_5)_2SbCl_3 + 2\,NaCl$.

Die Diphenylstibinsäure $(C_6H_5)_2SbO.OH$ wurde aus dem Chlorid durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Ammoniak erhalten. Das Diphenylarsenchlorür oder Diphenylchlorarsin wurde von A. Michaelis und La Coste[2] dargestellt und am besten durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit einem Überschuss von Monophenylchlorarsin auf eine sehr hohe, meist 320° übersteigende Temperatur erhalten.

Der Verlauf der Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$2\,C_6H_5AsCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = 2\,As(C_6H_5)_2Cl + HgCl_2$.

1) Ann. 233, 57.
2) Ann. 201, 221.

Es bildet sich auch durch Destillation des Triphenylarsindichlorides $(C_6H_5)_3AsCl_2$ im luftverdünnten Raume.[1]

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis versuchte ich, grössere Mengen des Monophenylchlorstibins darzustellen, um die von diesem Körper sich ableitende Reihe von Verbindungen dann näher untersuchen zu können.

Trotzdem ich die von Hasenbäumer angegebene Vorschrift genau innehielt und sorgfältig darauf achtete, dass die Temperatur in der von ihm angegebenen Grenze blieb, erhielt ich einen Körper, der 10° höher schmolz als die von Hasenbäumer unter diesen Bedingungen erhaltene Verbindung. Die ausgeführten Analysen ergaben, dass sich nicht Monophenylchlorstibin, sondern Diphenylchlorstibin gebildet hatte. Trotz wiederholter Versuche erhielt ich nie die primäre, sondern stets die sekundäre Verbindung. Die Umsetzung sollte nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$(C_6H_5)_3Sb + 2\,SbCl_3 = 3\,C_6H_5SbCl_2,$$

sie verlief jedoch nach der Gleichung:

$$2\,(C_6H_5)_3Sb + SbCl_3 = 3\,(C_6H_5)_2SbCl.$$

Das Diphenylantimonchlorür oder Diphenylchlorstibin ist im Gegensatz zu der entsprechenden Arsenverbindung, die ein gelbes, schwach riechendes Öl darstellt, ein fester Körper, ist ihr in seinen übrigen Eigenschaften jedoch sehr ähnlich. So wird es von Wasser weder verändert noch gelöst, ist aber in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. In der Kälte besitzt die Verbindung einen schwachen, charakteristischen Ge-

1) Ann. 320, 142.

ruch, der beim Erhitzen unerträglich wird und die Schleimhäute des Mundes und der Nase auf das heftigste angreift. Im Vakuum lässt sie sich unzersetzt destillieren. Leitet man über Diphenylchlorstibin einen Strom trocknen Chlors, so wird dasselbe sehr lebhaft aufgenommen unter Bildung von Diphenylstibintrichlorid $(C_6H_5)_2SbCl_3$, das aus heisser verdünnter Salzsäure in schönen, langen Nadeln mit einem Molekül H_2O krystallisiert. Löst man dieses in heisser verdünnter Natronlauge und fügt zu der erkalteten Lösung verdünnte Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich die Diphenylstibinsäure $(C_6H_5)_2SbO.OH$ aus. Während die Diphenylarsinsäure[1] feine, lange Nadeln bildet, die bei 174° schmelzen und in Wasser und in Alkohol löslich sind, ist die Diphenylstibinsäure ein feines, weisses Pulver, das sich über 250° zersetzt, ohne zu schmelzen, und nur in Eisessig löslich ist. Erhitzt man das Diphenylchlorstibin mit alkoholischer Kalilauge, so wird es vollständig zersetzt. Beim Kochen mit Wasser und Natriumkarbonat dagegen entsteht das Oxyd nach folgender Gleichung:

$$2\,(C_6H_5)_2SbCl + Na_2CO_3 = \begin{matrix}(C_6H_5)_2Sb\\(C_6H_5)_2Sb\end{matrix}\!\!>O + 2\,NaCl + CO_2.$$

Im Gegensatz hierzu wirkt Natriumkarbonat auf das Diphenylchlorarsin gar nicht ein. Das Diphenylarsenoxyd $[(C_6H_5)_2As]_2O$ entsteht erst beim Erhitzen des Chlorürs mit alkoholischer Kalilauge. Aus dem Oxyd wird das Diphenylantimonsulfid

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2Sb\\(C_6H_5)_2Sb\end{matrix}\!\!>S$$

durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhalten.

1) Ann. 201, 231.

Da die Reihe der Derivate des Triphenyl- und Tritolylstibins noch zahlreiche Lücken aufweist, versuchte ich, einige der noch fehlenden Verbindungen darzustellen. Während die Nitro- und Amidoverbindungen des Triphenyl- und Tritolylarsins schon vor einigen Jahren von Philips und von Ludwig[1] dargestellt wurden, sind die entsprechenden Antimonverbindungen bis jetzt noch nicht bekannt.

Das Trinitrotriphenylstibinoxyd $(C_6H_4NO_2)_3SbO$ wurde analog der entsprechenden Arsenverbindung durch Einwirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure auf Triphenylstibin erhalten. Es stellt ein schwach gelbes Pulver dar, das völlig trocken an den Wandungen der Gefässe hartnäckig haften bleibt. Aus Eisessig kann man den Körper in undeutlichen Krystallen erhalten. Trotz vielfacher Versuche erhielt ich nie eine genaue Kohlenstoffbestimmung, selbst Verbrennungen mit Platinmoor gaben ein zu niedriges Resultat. Anscheinend wird von dem geschmolzenen Antimon eine geringe Menge Kohlenstoff eingeschlossen und am Verbrennen gehindert. Während beim Triphenylarsinoxyd das an das Arsen gebundene Sauerstoffatom schon durch Kochen mit phosphoriger Säure abgespalten werden konnte, gelang diese Abspaltung bei der Antimonverbindung erst durch Zinn und Salzsäure unter gleichzeitiger Reduktion der Nitrogruppen. Es entstand das Triamidotriphenylstibin $(C_6H_4NH_2)_3Sb$. In diesem Verhalten stehen die Antimonverbindungen zwischen den Arsen- und Phosphor-

1) Inaug. Diss. Rostock, 1901; Ann. 320, 180.

verbindungen. Bei dem tertiären Phosphinoxyd [1] gelang es selbst durch Zinn und Salzsäure nicht, das an den Phosphor gebundene Sauerstoffatom abzuspalten.

Das Amid ist im freien Zustande an der Luft nicht beständig. Es krystallisiert aus Alkohol in weissen Tafeln, die sich jedoch bald dunkelrot färben. Die salzsaure Amidoverbindung ist in Wasser so leicht löslich, dass sie mit verdünnter Salzsäure nicht dargestellt werden konnte. Durch Lösen in konzentrierter Salzsäure erhielt ich eine Verbindung, der wahrscheinlich folgende Zusammensetzung zukommt:

$$(Cl\,NH_3\,C_6\,H_4)_3\,Sb\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$$

Das Platindoppelsalz zersetzt sich bei einem Versuche, es zu krystallisieren, und das Pikrat ist so hygroskopisch, dass es an der Luft sofort zu einem roten Harz zerfliesst. Die Antimonverbindungen gleichen in diesem Verhalten den von A. Michaelis und von Soden [2] dargestellten Phosphorverbindungen.

Beim Behandeln der salzsauren Lösung des Triamidotriphenylstibins mit Bromwasser erhielt ich in reichlicher Ausbeute einen Körper, der sich als ein Gemenge von verschiedenartigen Substitutionsprodukten erwies, die sich nicht von einander trennen liessen. Am beständigsten ist das Triamidotriacetyltriphenylstibin, welches sich auch vor allen anderen Verbindungen durch sein Krystallisationsvermögen auszeichnet. Es entsteht durch Erhitzen des Amids mit Essigsäureanhydrid und krystallisiert aus Alkohol in

1) Ann. 229, 327.
2) Ann. 229, 328.

schönen, weissen Nadeln. Brom wird von dem Triamidotriacetyltriphenylstibin leicht unter Bildung eines Dibromides aufgenommen, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Durch Chlor entsteht Triamidotriacetyltriphenylstibinchlorid, welches der Bromverbindung vollkommen gleicht.

Interessant ist das Verhalten des Triamidotriphenylstibins gegen organische Säurechloride. Durch Benzoylchlorid entsteht nicht, wie zu erwarten wäre, das der Acetylverbindung analoge Triamidotribenzoyltriphenylstibin, es wird vielmehr Antimon als Chlorür abgespalten und Benzanilid gebildet entsprechend der Gleichung:

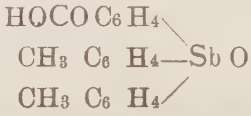
$$\begin{aligned} &\quad C_6H_4NH_2 \\ Sb&-C_6H_4NH_2 + 3\,C_6H_5COCl = \\ &\quad C_6H_4NH_2 \\ &C_6H_5NH.CO\,C_6H_5 \\ &C_6H_5NH.CO\,C_6H_5 + SbCl_3. \\ &C_6H_5NH.CO\,C_6H_5 \end{aligned}$$

Acetylchlorid wirkt infolge seines niedrigen Siedepunktes gar nicht ein. Durch Erhitzen mit Butyrylchlorid im geschlossenen Rohre wird ebenfalls das Antimon abgespalten.

Das Trinitrotritolylstibinoxyd $(C_6H_3CH_3NO_2)_3SbO$ ist infolge der geringen Löslichkeit des Tritolylstibins in Schwefelsäure weit schwerer zu erhalten, als die Phenylverbindung. Es entsteht analog der entsprechenden Arsenverbindung aus Tritolylstibin beim Behandeln mit Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure unter Kühlen. Im Gegensatz zum Trinitrotriphenylstibinoxyd ist es ein schön krystallisierender Körper. Durch Behandeln mit

Zinn und Salzsäure entsteht das Triamidotritolylstibin, das sehr hygroskopisch ist und sich sofort zersetzt.

Hasenbäumer[1] hatte durch Oxydation des Tritolylstibins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die Tribenzstibinsäure $(C_6H_4COOH)_3Sb(OH)_2$ erhalten. Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im geschlossenen Rohre fand nur eine teilweise Oxydation der Methylgruppen statt, und ich erhielt eine Verbindung von der Zusammensetzung:



Der Körper enthält ausserdem noch eine geringe Menge Stickstoff, der nicht entfernt werden konnte. Bei längerem Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure wird das Tritolylstibin wahrscheinlich nicht nur oxydiert, sondern auch noch nitriert.

1) Inaug. Diss. Rostock, 1898.

Experimenteller Teil.

I. Diphenylchlorstibin und dessen Derivate.

Einwirkung von Antimontrichlorid auf Triphenylstibin.

Zur Darstellung des Triphenylstibins wurde die Synthese von Michaelis und Reese[1] angewendet.

Auf ein Gemisch von 80 g Antimontrichlorid, 80 g Chlorbenzol und dem vierfachen Volumen wasserfreien Benzols lässt man 100 g in feine Scheiben geschnittenes Natrium einwirken. Nach kurzer Zeit tritt eine sehr lebhafte Reaktion ein, so dass es notwendig ist, den Kolben sehr gut zu kühlen. Um eine gute Ausbeute und ein reines Präparat zu erhalten, ist es notwendig, den Kolben gleich zu Anfang in kaltes Wasser zu stellen und das Natrium 48 Stunden einwirken zu lassen. Nach dieser Zeit erwärmt man noch das Reaktionsgemisch am Rückflusskühler, filtriert dann die heisse Benzollösung von dem ganz zerfallenen Natrium ab und zieht dieses noch wiederholt mit Benzol aus. Nachdem von den vereinigten Filtraten das Benzol abdestilliert ist, wird der Rückstand in eine Schale ge-

1) Ann. 233, 39.

gossen, in welcher er nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das so erhaltene Triphenylstibin wurde aus Alkohol und Äther umkrystallisiert und besass den Schmelzpunkt 48° C. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem von den ersten Darstellern angegebenen überein. Die Durchschnittsausbeute betrug 60 g.

Es wurden 10 g des getrockneten Triphenylstibins mit 13 g Antimonchlorür und 6 ccm ganz wasserfreien m. Xylols in ein Rohr eingeschmolzen und das Gemisch 48 Stunden auf 240° C erhitzt. Es ist unbedingt notwendig, die Temperatur andauernd zwischen 240° und 245° zu erhalten, da die Ausbeute sonst stark reduziert wird. Steigt die Temperatur über 250°, so wird meistens das Ganze zersetzt, und man erhält ein dickes, zähes Öl, welches selbst bei sehr niedrigen Temperaturen nicht fest wird. Nach dem Erkalten wurden die Rohre sehr vorsichtig geöffnet, nicht des Druckes wegen, denn ein solcher ist nicht vorhanden, sondern weil das Diphenylchlorstibin gerade wie das Monophenylchlorstibin und das Monophenylchlorarsin in Berührung mit der Haut einen sehr unangenehmen, schmerzhaften Ausschlag erzeugt. Aus diesem Grunde wurde auch bei den übrigen Operationen mit diesem Körper immer mit der nötigen Vorsicht verfahren. Der Inhalt der Rohre stellte eine braun gefärbte Flüssigkeit dar, die eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlages abgesetzt hatte. Die Flüssigkeit wurde von demselben abfiltriert und dann zunächst das Xylol abdestilliert. Die zurückgebliebene dicke Flüssigkeit wurde nun der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 15 mm Druck ging bis 170° C eine klare Flüssigkeit über, die im wesentlichen

aus Antimontrichlorid bestand. Bis 180° C ging fast nichts über, dann aber destillierte von 185°—230° C eine dicke, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die nach einiger Zeit, besonders in der Kälte, fast vollkommen erstarrte. Da dieser Fraktion noch immer etwas Antimontrichlorid hartnäckig anhaftete, so wurde die Krystallmasse zweimal mit mässig verdünnter Salzsäure bis zum Schmelzen erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte der Körper vollkommen und die Flüssigkeit, welche jetzt das Antimontrichlorid gelöst enthielt, konnte abgegossen werden. Die Krystalle wurden nun auf einer Tonplatte zerrieben und im Exsikkator über Phosphorsäureanhydrid und Natronkalk getrocknet. Da Spuren von Salzsäure sehr hartnäckig anhaften, muss man den Körper einige Tage in dem Exsikkator stehen lassen. Auf diese Weise wurde eine weisse Krystallmasse erhalten, die der Analyse zufolge aus

Diphenylchlorstibin

$(C_6 H_5)_2 Sb Cl$ bestand

Das bei der Reaktion nicht umgesetzte Antimontrichlorid kann man auch so entfernen, dass man den Rohrinhalt im Scheidetrichter wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausschüttelt. Ist in der Salzsäure kein Antimon mehr nachzuweisen, so trocknet man die Lösung mit Chlorcalcium und unterwirft sie alsdann der Destillation im Vakuum. Diese Methode bietet jedoch keine Vorteile, da nach der Destillation dem Diphenylchlorstibin trotzdem Antimontrichlorid anhaftet, das wieder mit Salzsäure entfernt werden muss.

Das Diphenylchlorstibin schmilzt bei 68 ° C. Im Röhrchen rasch erhitzt, zersetzt es sich unter Feuererscheinung. Es ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol, Xylol, Äther und Petroläther, in gut ausgebildeten Krystallen ist es aus diesen Lösungsmitteln jedoch nicht zu erhalten. Von Wasser wird es nicht verändert, sondern schmilzt beim Erwärmen unter demselben zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen langsam wieder erstarrt. In der Kälte besitzt das Diphenylchlorstibin einen schwachen Geruch, der beim Erhitzen unerträglich wird und die Schleimhäute des Mundes unter der Naseauf das heftigste angreift. Aus 25 g Triphenylstibin wurden ungefähr 3 g reines Diphenylchlorstibin erhalten.

Chlorbestimmung.

Die abgewogene Substanz wurde in Alkohol gelöst, Silbernitratlösung hinzugefügt und dann mit verdünnter Salpetersäure angesäuert.

0,1984 g Substanz gaben 0,0948 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 11,82 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,47 %	11,82 %

Die Verbrennung mit Bleichromat ergab folgende Werte:

Kohlenstoffbestimmung.

0,1300 g Substanz gaben 0,2218 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 46,53 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,53 %	46,53 %

Wasserstoffbestimmung.

0.1300 g Substanz gaben 0,0425 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 3,63 % H.

Berechnet:	Gefunden:
H = 3,24 %	3,63 %

Antimonbestimmung.

0,2160 g Substanz gaben 0,2101 g Sb_2O_4, entsprechend einem Gehalte von 38,39 % Sb.

Berechnet:	Gefunden:
Sb = 38,77 %	38,39 %

Diphenylantimonoxyd.

$$(C_6H_5)_2Sb \\ (C_6H_5)_2Sb > O$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Diphenylchlorstibin mit Wasser übergossen und unter Erwärmen so lange festes Natriumcarbonat eingetragen, bis keine Entwickelung von Kohlensäure mehr erfolgte. Es bedurfte hierzu längerer Zeit, da das feste Oxyd das Chlorür einhüllte und so die Einwirkung verhinderte. Die Salzlösung wurde sodann von dem festen Kuchen abfiltriert und dieser mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde er in heissem Alkohol gelöst und die Lösung dem Verdunsten überlassen. Nach einiger Zeit hatte sich die Verbindung in weissen Krystallen ausgeschieden, deren Schmelzpunkt bei 78° C lag. Am schönsten erhält man das Oxyd, wenn man es in heissem Alkohol löst und den grössten Teil desselben auf dem Wasserbade verdampft. Das Oxyd scheidet sich dann als ein dickes, klares Öl aus, das nach dem Erkalten zu schönen Nadeln erstarrt.

Das Oxyd besitzt einen eigentümlichen Geruch, der besonders beim Erhitzen zu Tage tritt und alsdann

unerträglich wird. Da es, allerdings nur wenig, mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, tritt der intensive Geruch besonders bei der Darstellung hervor. In Wasser ist die Verbindung nicht löslich, durch Salzsäure entsteht daraus wieder das Chlorür.

Kohlenstoffbestimmung.

0,1460 g Substanz gaben 0,2732 g CO_2 entsprechend einem Gehalte von 51,03 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 51,06 %	51,03 %

Wasserstoffbestimmung.

0,1460 g Substanz gaben 0,0520 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 3,96 % H.

Berechnet:	Gefunden:
H = 3,54 %	3,96 %

Diphenylantimonsulfid.

$$(C_6H_5)_2Sb\rangle S$$
$$(C_6H_5)_2Sb\rangle$$

Das Diphenylantimonsulfid wurde dargestellt, indem das Diphenylantimonoxyd in Alkohol gelöst und längere Zeit Schwefelwasserstoff durchgeleitet wurde. War die Lösung konzentriert, so schied sich bald, sonst erst nach einiger Zeit ein Krystallbrei aus. Der ausgeschiedene Körper wurde zum Umkrystallisieren in heissem Alkohol gelöst. Nach einiger Zeit war das Diphenylantimonsulfid in langen weissen Nadeln auskrystallisiert, deren Schmelzpunkt bei 69 °C lag, also zufällig dem des Chlorides gleich ist. Das Diphenylantimonsulfid lässt sich auch auf dieselbe Weise aus dem Chlorür erhalten, jedoch krystallisiert es dann sehr schwer. Nach

dem Verdunsten des Alkohols bleibt ein dickes Öl zurück, welches, mit wenig kaltem Alkohol übergossen, im bedeckten Gefäss nach längerer Zeit zu weissen Nadeln erstarrt.

Schwefelbestimmung.

Die Schwefelbestimmung wurde nach der Methode von Carius ausgeführt.

0,2584 g Substanz gaben 0,1054 g $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 5,60 % S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 5,52 %	5,60 %

Diphenylstibintrichlorid.

$(C_6H_5)_2SbCl_3 + H_2O$

Diese Verbindung ist bereits von Reese[1] bei der Darstellung des Triphenylstibins als Nebenprodukt erhalten worden. Von mir wurde es auf folgende Weise dargestellt: Über trockenes Diphenylchlorstibin wurde ein mässiger Strom trockenen Chlorgases geleitet. Nach kurzer Zeit erwärmte sich das Gefäss, die Substanz schmolz plötzlich und erstarrte dann zu einer festen krystallinischen Masse, die augenscheinlich das Diphenylstibintrichlorid $(C_6H_5)_2SbCl_3$ darstellte. Diese wurde nun wiederholt mit heisser verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei sich fast alles löste. Nach kurzer Zeit hatte sich alles Diphenylstibintrichlorid in langen, glänzenden Nadeln ausgeschieden. Die Chlorbestimmung stimmte auf die von Reese angenommene Formel:

$(C_6H_5)_2SbCl_3 + H_2O$.

1) Ann. 233, 60.

Chlorbestimmung.

0,1555 g der lufttrockenen Substanz gaben 0,1674 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 26,63 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 26,72 %	26,63 %

Das Diphenylstibintrichlorid ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich. In verdünnter, heisser Salzsäure ist es schwer löslich und krystallisiert beim Erkalten sofort wieder in langen, glänzenden Nadeln aus. In Wasser ist es unlöslich und wird dadurch verändert, indem die Nadeln ihren Glanz verändern und Salzsäure abgeben. Beim Erhitzen verliert es Wasser und schmilzt bei 176° C. Trotz vielfachen Umkrystallisierens konnte ich den von Reese angegebenen Schmelzpunkt von 180° C nicht erhalten.

Diphenylstibinsäure.

$(C_6H_5)_2$ Sb O . O H

Diese Verbindung war schon von Reese[1] dargestellt worden, jedoch hatte dieser sie nur in geringer Menge erhalten.

Am besten erhält man sie durch Auflösen des Diphenylstibintrichlorid in heisser, verdünnter Natronlauge. Fügt man zu der kalten Lösung verdünnte Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich die Diphenylstibinsäure als weisse, sehr voluminöse Masse ab. Nach dem Filtrieren löst man nochmals in verdünnter Natronlauge. Die durch verdünnte Schwefelsäure wieder ausgeschiedene Verbindung wird sorgfältig mit heissem Wasser gewaschen und dann getrocknet.

1) Ann. 233, 60.

Die Verbrennung gab folgende Werte:

Kohlenstoffbestimmung.

0,1236 g Substanz gaben 0,2116 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 46,69 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,90 %	46,69 %

Wasserstoffbestimmung

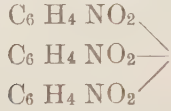
0,1236 g Substanz gaben 0,0428 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 3,85 % H.

Berechnet:	Gefunden:
H = 3,58 %	3,85 %

Die Diphenylstibinsäure ist ein weisses, feines Pulver. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in Natronlauge und Ammoniak. In Eisessig ist sie leicht löslich, ohne jedoch daraus zu krystallisieren. Bei langsamem Erhitzen verändert sie sich bei 250° C und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Wahrscheinlich bildet sich beim langsamen Erhitzen unschmelzbares Anhydrid. Aus ihren Eigenschaften geht hervor, dass die Verbindung eine sehr schwache Säure ist. Man kann die Diphenylstibinsäure auch durch Lösen des Chlorides in Alkohol und Füllen mit Ammoniak erhalten.

II. Derivate des Triphenylstibins.

Trinitrotriphenylstibinoxyd.



Diese Verbindung wurde durch Nitrieren des Tryphenylstibins erhalten, welches nach der beim Diphenylchlorstibin angegebenen Methode dargestellt wurde.

In das noch warme Gemisch von 40 g rauchender Salpetersäure und 100 g konzentrierter Schwefelsäure wurden unter Umrühren 20 g Tryphenylstibin schnell eingetragen. Unter starkem Erwärmen und reichlicher Stickoxydentwickelung löste sich dieses zu einem rotgelben Öle auf. Das noch heisse Gemisch wird sofort unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Trinitrotryphenylstibinoxyd als gelber Körper abscheidet. Dieser wird nun abgesaugt, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ein kleiner Teil der so erhaltenen Verbindung ist in heissem Alkohol mit roter Farbe löslich, während sich der grösste Teil in heissem Eisessig löst. Versetzt man diese Lösung mit dem vierfachen Volumen Alkohol, so scheidet sich die Nitroverbindung in grossen, schwach gelb gefärbten Flocken ab. Diese letzteren erwiesen sich als die reine Verbindung.

Zur weiteren Verarbeitung genügt es, das Rohprodukt durch Auskochen mit Alkohol zu reinigen. Da sich das Trinitrotriphenylstibinoxyd beim Erwärmen als harzige Masse an den Wandungen des Gefässes festsetzt, zieht man es am besten im Soxhlet-Extraktionsapparat mit siedendem Alkohol aus. Man erhitzt so lange, bis der Alkohol ziemlich farblos abläuft und zerreibt nach dem Erkalten die so erhaltene harzige Masse in einem Mörser. Das Trinitrotriphenylstibinoxyd ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von heissem Eisessig, unlöslich. Bei langsamem Erhitzen zersetzt es sich unter Braunfärbung bei 165° C. Bei raschem Erhitzen verpufft es sehr lebhaft. Aus Eisessig scheidet es sich nach langem Stehen in kleinen undeutlich ausgebildeten Krystallen ab.

Aus 20 g Triphenylstibin erhielt ich 25 g rohes Trinitrotriphenylstibinoxyd.

Eine genaue Kohlenstoffbestimmung konnte ich auf keine Weise erhalten. Selbst Verbrennungen mit Platinmoor ergaben immer zu niedrige Resultate. Wahrscheinlich wird eine geringe Menge Kohlenstoff von dem Antimon eingeschlossen und kann infolgedessen nicht vollkommen verbrennen.

Kohlenstoffbestimmung.

I. 0,2335 g Substanz gaben 0,3455 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 40,35 % C.

II. 0,1715 g Substanz gaben 0,2545 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 40,47 % C.

III. 0,1890 g Substanz gaben 0,2758 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 39,80 % C.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 43,02 %	40,35 %;	40,47 %;	39,80 %.

Wasserstoffbestimmung.

I. 0,2335 g Substanz gaben 0,0571 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 2,72 % H.

II. 0,1715 g Substanz gaben 0,0405 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 2,62 % H.

III. 0,1890 g Substanz gaben 0,0469 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 2,76 % H.

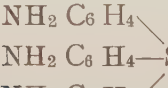
Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
H = 2,39 %	2,72 %;	2,62 %;	2,76 %.

Stickstoffbestimmung.

0,1938 g Substanz gaben bei 14 ° C und 747 mm Barometerstand 14,7 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 8,77 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,39 %	8,77 %.

Triamidotryphenylstibin.



10 g Trinitrotriphenylstibinoxyd wurden in 30 g Eisessig gelöst und dann 30 g Zinn hinzugefügt. Fängt der Eisessig nach einiger Zeit zu sieden an, so fügt man unter gutem Umschütteln allmählich 120 g konzentrierte Salzsäure hinzu und stellt das Gefäss zur Milderung der Reaktion kurze Zeit in kaltes Wasser.

Wenn sich hierbei eine weisse Substanz abscheidet, so fügt man noch etwas Salzsäure hinzu und erwärmt die Flüssigkeit bis zum Sieden, wobei dann der Niederschlag wieder verschwindet. Ob alle Nitroverbindung reduziert ist, erkennt man daran, dass die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser klar bleibt.

Nach Beendigung der Reduktion wird die Lösung mit Wasser verdünnt, filtriert und der Rückstand gut mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat versetzt man nun unter Umrühren mit einem ordentlichen Überschuss reiner Natronlauge, wodurch die freie Amidoverbindung und das Zinn ausgefällt werden. Durch den Überschuss an Natronlauge geht der grösste Teil des ausgefällten Zinnhydroxydes jedoch wieder in Lösung. Der Niederschlag wird nun abgesaugt, ausgewaschen und wieder in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst.

Die salzsaure Lösung verdünnt man stark mit Schwefelwasserstoffwasser und leitet einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff ein. Nach ungefähr drei Stunden ist alles Zinn ausgefällt. Es ist vorteilhaft, den Kolben mit dem Schwefelzinn noch einige Zeit zu erwärmen, damit der Niederschlag sich besser absetzt. Nachdem dieser abgesaugt, ist es notwendig, sich stets mit einer kleinen Probe des Filtrats zu überzeugen, ob es auch wirklich zinnfrei ist, da die letzten Spuren sehr schwer ausgefällt werden. Man fügt nun zum Filtrat unter Umrühren so lange konzentrierte reine Natronlauge hinzu, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff vollständig verschwunden ist. Die bisher farblose Lösung färbt sich dann bisweilen grau.

Die durch das Alkali ausgeschiedene Amidoverbindung setzt sich in grossen schmutzigweissen Flocken am Boden des Gefässes fest. Sie wird abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Natronlauge erhält man die Amidoverbindung fast rein weiss. An der Luft wird sie jedoch bald dunkelgrau.

Die freie Base löst sich sehr leicht in sämtlichen verdünnten Säuren, auch leicht in Alkohol. Unlöslich ist sie in Wasser und Äther. Aus Alkohol krystallisiert sie in kleinen, weissen Tafeln, die sich jedoch an der Luft bald rot färben und bei 127° C schmelzen. Zur weiteren Verarbeitung ist das Umkrystallisieren nicht nötig, auch geht hierbei die Hälfte verloren.

Aus 10 g Nitroverbindung wurden so 4 g Triamidotriphenylstibin erhalten.

Stickstoffbestimmung.

0,1825 g Substanz gaben bei 13° C und 774 mm Barometerstand 15,8 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 10,42% N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,61%	10,42%.

Salzsaures Salz.

Infolge seiner leichten Löslichkeit in Wasser konnte das salzsaure Salz mit verdünnter Salzsäure nicht erhalten werden. Ich benutzte daher die Eigenschaft der Amidoverbindung, sich in konzentrierter Salzsäure sehr schwer zu lösen.

Vollkommen reines, trockenes Triamidotriphenylstibin wurde in viel kalter, konzentrierter reiner Salz-

säure unter kräftigem Schütteln gelöst. Die Lösung wurde durch Glaswolle filtriert und in einer bedeckten Krystallisierschale aufbewahrt. Nach zwei Tagen hatte sich das salzsaure Salz in kleinen, hellgrauen Blättchen ausgeschieden. Die Flüssigkeit wurde vorsichtig abgegossen und der Körper auf eine Tonplatte gebracht. Nachdem er 24 Stunden über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet war, wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt. Diese ergab nicht, wie erwartet wurde, 3 Moleküle HCl, sondern 4 Moleküle. Es lag die Vermutung nahe, dass der höhere Chlorgehalt von anhaftender Salzsäure herrühre. Die Verbindung wurde infolgedessen längere Zeit über Natronkalk aufbewahrt und dann abermals der Chorgehalt bestimmt. Derselbe war nun zwar etwas geringer geworden, aber für eine Verbindung mit 3 Molekülen HCl immer noch um mehrere Prozente zu hoch. Es wurde dann eine neue Menge der Verbindung dargestellt und dieselbe eine Stunde lang auf 100° C erhitzt. Die Analyse zeigte, dass auch hierdurch der Chlorgehalt etwas vermindert worden war, dass er jedoch immer noch zwischen 3 und 4 Molekülen HCl lag. Es hatte sich also in der Tat eine Verbindung mit 4 Molekülen HCl gebildet. Das vierte Molekül scheint jedoch nicht sehr fest gebunden zu sein, sodass es beim Erhitzen oder in salzsäurefreier Atmosphäre allmählich entweicht.

Es ist am wahrscheinlichsten, dass dieses vierte Molekül HCl an Antimon gebunden ist und also die Verbindung folgender Formel entspricht:

$$(H\,Cl\,NH_2\,C_6\,H_4)_3\,Sb{<}^{H}_{Cl}.$$

Die Verbindung stellt ein hellgraues, krystallinisches Pulver dar, welches die Nasenschleimhäute sehr empfindlich reizt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Aus seinen Lösungsmitteln lässt sich der Körper nur durch konzentrierte Salzsäure krystallinisch ausscheiden. Er schmilzt unter Zersetzung bei 210° C. Die Ausbeute war gut.

Chlorbestimmung.

Substanz, welche 24 Stunden über Natronkalk aufbewahrt wurde:

0,1285 g gaben 0,1376 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 26,46 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 26,20 %	26,46 %.

a) Substanz eine Stunde lang auf 100° C erhitzt:

0,1264 g gaben 0,1276 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 24,92 % Cl.

b) und c) Substanz längere Zeit über Natronkalk aufbewahrt:

b) 0,1150 g gaben 0,1133 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 24,35 % Cl.

c) 0,1020 g gaben 0,0988 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 23,92 % Cl.

Berechnet:		Gefunden:		
für 4 Mol. HCl	für 3 Mol. HCl	a)	b)	c)
Cl = 26 %	21,07 %	24,92 %,	24,35 %,	23,92 %.

Platindoppelsalz des Triamidotriphenylstibins.

Die freie Base wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und Platinchloridlösung hinzugefügt. Es fiel sofort ein roter Niederschlag aus. Bei einem Versuche,

denselben krystallinisch zu erhalten, schied sich ein schwarzer Körper aus, der sich als Platinmoor erwies. Die Amidoverbindung hatte also reduzierend eingewirkt.

Pikrat.

Die Amidoverbindung wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und eine kalte wässrige Pikrinsäurelösung hinzugefügt. Es entstand sofort eine Trübung, und nach ganz kurzer Zeit hatte sich ein braunroter Niederschlag gebildet. Dieser wurde abfiltriert und in Wasser gelöst. Nach einiger Zeit war wiederum ein braunroter amorpher Körper ausgefallen. Zum Trocknen auf eine Tonplatte gebracht, zerfloss er sofort zu einem dunkelroten Harz, das auf keine Weise fest zu bekommen war. Es konnten daher auch keine Analysen von dem Pikrat ausgeführt werden.

Bromierung der Amidoverbindung.

Fügt man zu der heissen salzsauren Lösung des Triamidotriphenylstibins Bromwasser hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der aber wieder verschwindet. Erst bei weiterem Zusatz von Bromwasser scheidet sich eine gelblichweisse, flockige Masse ab. Man braucht unverhältnismässig viel Bromwasser bis die Reaktion beendet ist, d. h. durch weiteren Zusatz von Bromwasser kein Niederschlag mehr entsteht. Um überschüssiges Brom zu entfernen, wurde die Flüssigkeit so lange mit schwefliger Säure versetzt, bis sie vollständig farblos geworden war. Der Niederschlag wurde nun abfiltriert,

mit Wasser ausgewaschen und zur Entfernung von addiertem Brom wiederholt mit frischer Sodalösung gekocht. Nachdem in der Sodalösung durch Silbernitrat kein Brom mehr nachgewiesen werden konnte, wurde wiederum abfiltriert, der Körper mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet.

Das so erhaltene Produkt war ein gelbes Pulver, welches auf keine Weise krystallinisch zu erhalten war. In Alkohol und Eisessig ist es leicht löslich und wird durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Die Analysen ergaben Zahlen, die auf keine einfache Formel stimmten; wahrscheinlich lag ein Gemisch einer sechsfach und einer neunfach bromierten Base vor, die nicht von einander zu trennen sind. Es scheint von der Temperatur, bei der die Bromierung vorgenommen wird, abhängig zu sein, welche der beiden Verbindungen in grösserer Menge entsteht.

Die Ausbeute an dieser Bromverbindung ist eine sehr reichliche.

Beim Erhitzen verändert sie sich bei 165° C und schmilzt unter Zersetzung bei 170° C.

Den Analysen am nächsten kämen folgende Formeln:

a) $(NH_2C_6HBr_3)_3Sb$

b) $(NH_2C_6H_2Br_2)_3Sb$.

Brombestimmung.

Die abgewogene Substanz wurde mit reinem Calciumoxyd bis zur vollständigen Zersetzung im Rohre erhitzt,

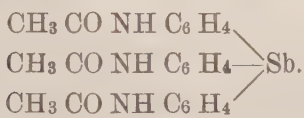
der Rohrinhalt nach dem Erkalten in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, die Flüssigkeit filtriert und dann in der bekannten Weise mit Silbernitrat gefällt.

I. 0,1694 g Substanz gaben 0,2432 g Ag Br, entsprechend einem Gehalte von 61,04 % Br.

II. 0,0900 g Substanz gaben 0,1260 g Ag Br, entsprechend einem Gehalte von 59,58 % Br.

Berechnet:		Gefunden:	
a)	b)	I.	II.
Br = 65,04 %,	55,17 %	61,04 %,	59,58 %.

Triamidotriacetyltriphenylstibin.



Zur Darstellung dieser Verbindung, welche von allen Derivaten des Triphenylstibins bei weitem am besten krystallisiert, wurde völlig trockenes Triamidotriphenylstibin mit einem nicht zu grossen Überschuss von Essigsäureanhydrid übergossen. Es trat sofort unter Wärmeentwickelung eine sehr lebhafte Reaktion ein. Nach einiger Zeit wurde noch so lange erwärmt, bis sich alle Amidoverbindung gelöst hatte. Nach dem Filtrieren lässt man über Nacht stehen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird dann abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen in viel heissem Alkohol gelöst. Aus dem Filtrat scheidet sich nach kurzer Zeit alle Acetylverbindung in kleinen, rein weissen Krystallen ab.

In heissem Alkohol und in heissem Eisessig ist die Acetylverbindung schwer löslich, noch schwerer in heisser verdünnter Salzsäure. Löst man hierin das Triamidotriacetyltriphenylstibin und fügt Natronlauge hinzu, so wird die freie Amidoverbindung wieder ausgefällt. Aus Eisessig und sehr viel Alkohol krystallisiert es in kleinen, rein weissen Nadeln.

Der Schmelzpunkt lag bei 218 ° C. Die Ausbeute war befriedigend.

Kohlenstoffbestimmung.

0,1615 g Substanz gaben 0,3285 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 55,48 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,17 %	55,48 %.

Wasserstoffbestimmung.

0,1615 g Substanz gaben 0,0709 g H_2O entsprechend einem Gehalte von 4,83 % H.

Berechnet:	Gefunden:
H = 4,60 %	4,83 %.

Stickstoffbestimmung.

0,1295 g Substanz gaben bei 17 ° C und 761 mm Barometerstand 8,9 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 7,99 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,04 %	7,99 %.

Antimonbestimmung.

Die abgewogene Substanz wurde, mit Kalk gemischt, längere Zeit im Sauerstoffstrome erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt im salzsäurehaltigem

Wasser gelöst und nach dem Filtrieren, wie üblich verfahren.

0,1530 g Substanz gaben 0,045 g Sb_2O_4, entsprechend einem Gehalte von 23,23 % Sb.

Berechnet:	Gefunden:
Sb = 22,99 %	23,23 %.

Triamidotriacetyltriphenylstibinbromid.

$$\begin{matrix} CH_3\,CO\,NH\,C_6\,H_4 \\ CH_3\,CO\,NH\,C_6\,H_4\text{—}Sb\,Br_2,\,HBr \\ CH_3\,CO\,NH\,C_6\,H_4 \end{matrix}$$

2 g Triamidotriacetyltriphenylstibin wurden in ziemlich viel siedendem Eisessig gelöst. Nachdem die Lösung völlig erkaltet war, wurden unter Schütteln allmählich 2 g Brom hinzugefügt, die ebenfalls in Eisessig gelöst waren. Anfangs verschwand die braune Farbe des Broms sofort, dann färbte sich die Lösung gelb, und schliesslich wurde sie braun. Nach längerem Stehen schied sich ein weisser Körper aus, der abfiltriert und sorgfältig mit Alkohol ausgewaschen wurde, um anhängendes Brom und Eisessig zu entfernen. Da er in allen Lösungsmitteln unlöslich war, wurde der Körper am Rückflusskühler einige Male mit siedendem Alkohol ausgezogen. Es ging hierbei eine kleine Menge in Lösung, während ein weisses, krystallinisches Pulver hinterblieb, dass bei 272° C unter Zersetzung schmilzt. Die Ausbeute war nur mässig.

Brombestimmung.

Dieselbe wurde in folgender Weise ausgeführt:

Die abgewogene Substanz wurde auf dem Wasserbade mit chlorfreier Natronlauge bis zur vollständigen

Zersetzung erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert. Nachdem von dem entstandenen Niederschlage abfiltriert war, wurde das Filtrat in der bekannten Weise mit Silbernitrat gefällt.

0,1000 g Substanz gaben 0,0740 g AgBr, entsprechend einem Gehalte von 31,48% Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 31,21%	31,48%.

Da sämtliches Brom durch Natronlauge der Verbindung entzogen wurde, konnte dasselbe nicht substituiert, sondern nur addiert sein.

Trichlortriamidotriacetyltriphenylstibin.

$$\begin{matrix} CH_3\,CO\,NH\,C_6\,H_4 \\ CH_3\,CO\,NH\,C_6\,H_4 \\ CH_3\,CO\,NH\,C_6\,H_4 \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\!

Die Ausbeute war etwas besser als bei der Bromverbindung.

Chlorbestimmung.

Diese wurde auf dieselbe Weise wie die Brombestimmung ausgeführt. 0,0942 g Substanz gaben 0,0657 g Ag Cl entsprechend einem Gehalte von 17,25% Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 16,74%	17,25%.

Einwirkung von Benzoylchlorid, Acetylchlorid und Butyrylchlorid auf das Triamidotriphenylstibin.

Da durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Triamidotriphenylstibin eine Acetylverbindung entstanden war, glaubte ich durch Einwirkung von Benzoylchlorid die entsprechende Benzoylverbindung erhalten zu können.

Die Amidoverbindung wurde in einem Kölbchen mit einem nicht zu grossen Überschuss von Benzoylchlorid versetzt. Es trat sofort eine sehr lebhafte Reaktion ein, wobei sich das Gefäss stark erwärmte. Nach einiger Zeit wurde noch so lange erhitzt, bis sich das Amid vollkommen gelöst hatte. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, die zerrieben und mit Natronlauge ausgezogen wurde, um etwa gebildete Benzoesäure zu entfernen.

Das so entstandene Produkt löste sich fast vollständig in Alkohol und Äther und wurde durch Zusatz von Wasser in kleinen, weissen Blättchen wieder abgeschieden. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete es weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 159° C lag.

Bei raschem Erhitzen im Rohre sublimierte die Verbindung sehr leicht.

Diese Eigenschaft und die Löslichkeit in Äther liessen vermuten, dass sich keine Benzoylverbindung des Triamidotriphenylstibins gebildet, sondern das Amid wahrscheinlich weitgehende Veränderung erlitten habe. Ich prüfte infolgedessen zunächst auf Antimon, indem ich einen kleinen Teil des Körpers mit Salpeter und Soda schmolz, die Schmelze in salzsäurehaltigem Wasser löste und Schwefelwasserstoff einleitete Es erfolgte kein Niederschlag von Antimonsulfid. In dem in Alkohol unlöslichen Rückstand konnte ich dagegen direkt durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Wasser Antimon nachweisen.

Das Antimon war darnach als Antimonchlorür aus dem Amid ausgetreten, und es hatte sich Benzanilid gebildet, wie durch den Schmelzpunkt und die Stickstoffbestimmung bewiesen wurde.

Stickstoffbestimmung.

0,1715 g Substanz gaben bei 19° C und 762 mm Barometerstand 4,3 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 6,93%.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,12%	6,93%.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\begin{aligned} &NH_2\,C_6\,H_4 \\ &NH_2\,C_6\,H_4\!-\!Sb + 3\,C_6\,H_5\,CO\,Cl = \\ &NH_2\,C_6\,H_4 \\ &\quad C_6\,H_5\,NH\,.\,CO\,C_6\,H_5 \\ &= C_6\,H_5\,NH\,.\,CO\,C_6\,H_5 + Sb\,Cl_3. \\ &\quad C_6\,H_5\,NH\,.\,CO\,C_6\,H_5 \end{aligned}$$

Die Schotten-Baumann'sche Reaktion und auch Erhitzen der Amidoverbindung in alkoholischer Lösung mit Benzoylchlorid führten zu demselben Resultate. Durch Kochen mit Acetylchlorid und Butyrylchlorid wurde das Triamidotriphenylstibin nicht verändert. Es wurde daher eine kleine Menge des Amids mit Butyrylchlorid fünf Stunden lang im Rohre auf 150° C erhitzt, wodurch sich ein braunes Harz bildete, in dem ebenfalls das Antimon, wie oben angegeben, nachgewiesen werden konnte. Es war also auch hier das Antimon als Chlorür abgespalten worden.

III. Derivate des Tritolylstibins.

Trinitrotritolylstibinoxyd.

$$\begin{array}{l} C_6H_3CH_3NO_2 \\ C_6H_3CH_3NO_2 \\ C_6H_3CH_3NO_2 \end{array} \!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\!

Der Schmelzpunkt stimmte mit dem von dem Darsteller angegebenen überein: er lag bei 127° C.

Das Trinitrotritolylstibinoxyd wurde am besten auf folgende Weise erhalten:

5 g Tritolylstibin wurden unter Umrühren in das abgekühlte Gemisch von 20 ccm rauchender Salpetersäure und 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure in ziemlich kurzer Zeit eingetragen. Man tut gut, das Becherglas in kaltes Wasser zu stellen und die Entwicklung von Stickoxyden möglichst zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch giesst man nun unter Umrühren in viel kaltes Wasser, wobei sich der gebildete Körper in weissen Flocken abscheidet. Er wird abfiltriert, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und aus heissem Eisessig umkrystallisiert.

Das so erhaltene Trinitrotritolylstibinoxyd bildet kleine, schwach gelb gefärbte, gut ausgebildete Krystalle, die, wie gesagt, in Eisessig und in heissem Alkohol, in letzterem jedoch nur schwer, löslich sind. Es scheidet sich aus diesem bald wieder in gelben Flocken aus In allen anderen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Bei langsamem Erhitzen verändert es sich bei 145° C und schmilzt bei 176° C. Im Röhrchen rasch erhitzt, verpufft es sehr lebhaft. Die Ausbeute war nur mässig, da sich das Tritolylstibin infolge seiner geringen Löslichkeit in Schwefelsäure sehr schwer nitrieren lässt

Auch beim Nitrieren einer Lösung des Tritolylstibins in Eisessig wurde keine bessere Ausbeute erhalten

Kohlenstoffbestimmung.

Diese gab im Gegensatz zu der des Trinitrotriphenylstibinoxyds gut stimmende Zahlen.

0,1740 g Substanz gaben 0,2930 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 45,92 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,32 %	45,92 %.

Wasserstoffbestimmung.

0,1740 g Substanz gaben 0,055 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 3,50 % H.

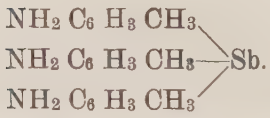
Berechnet:	Gefunden:
H = 3,31 %	3,50 %.

Stickstoffbestimmung.

0,1185 g Substanz gaben bei 22° C und 757 mm Barometerstand 8,20 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 7,81 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,72 %	7,81 %.

Triamidotritolylstibin.



Die Darstellungsmethode ist im Grossen und Ganzen dieselbe, wie bei der Phenylverbindung.

5 g Trinitrotritolylstibinoxyd werden in 15 g heissem Eisessig gelöst und dann 15 g Zinn hinzugefügt. Nach kurzer Zeit fängt die Flüssigkeit plötzlich an zu sieden. Sofort muss man dann den Kolben mit dem Reaktionsgemisch in Eiswasser stellen, da sonst die Flüssigkeit überkocht. Darauf fügt man unter Umschütteln einige Kubikzentimeter konzentrierte Salzsäure hinzu und stellt

das Gefäss wieder einen Augenblick in kaltes Wasser. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe, in Wasser gegossen, keinen Niederschlag mehr gibt. Es sind hierzu etwa 50 ccm konzentrierte Salzsäure notwendig. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abfiltrieren fügt man einen ziemlich grossen Überschuss von reiner konzentrierter Natronlauge hinzu. Hierdurch werden die freie Amidoverbindung und das Zinn ausgefällt, durch den Überschuss an Natronlauge geht jedoch der grösste Teil des ausgefällten Zinnhydroxydes wieder in Lösung. Der Niederschlag wird nun abgesaugt, ausgewaschen und wieder in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Nach dem Verdünnen mit Wasser oder Schwefelwasserstoffwasser entfernt man durch zweistündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff den Rest des Zinns. Zuletzt erhitzt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und filtriert das Zinnsulfid ab; jedoch muss man stets in eine Probe nochmals Schwefelwasserstoff einleiten, da sehr leicht Spuren von Zinn gelöst bleiben. Dann gibt man unter Umrühren solange reine konzentrierte Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagiert. Die Amidoverbindung scheidet sich in grauen Flocken aus, die sich allmählich am Boden des Gefässes absetzen. Das abgesaugte Amid wird nochmals in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und mit verdünnter Natronlauge wieder ausgefällt.

Aus 5 g Nitroverbindung wurden so ungefähr 2 g Amidoverbindung erhalten.

Das Triamidotritolylstibin ist leicht löslich in Alkohol und allen verdünnten Säuren, unlöslich in Äther. Krystallisiert konnte es nicht erhalten werden.

An der Luft verändert es sich so leicht, dass Analysen davon nicht ausgeführt werden konnten.

Hierin unterscheidet sich diese Verbindung wesentlich von dem Triamido'ritolylarsin, welches im Gegensatz zu der Phenylverbindung sehr beständig ist.

Von weiteren Versuchen wurde abgesehen.

Oxydation des Tritolylstibins mit Salpetersäure.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat war es Hasenbäumer[1] gelungen, die drei Methylgruppen des Tritolylstibins zu oxydieren und so die Tribenzstibinsäure $(C_6H_4COOH)_3Sb(OH)_2$ zu erhalten.

Ich versuchte nun, durch Salpetersäure eine teilweise Oxydation der Methylgruppen herbeizuführen.

2 g Tritolylstibin wurden mit 10 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 in ein Rohr eingeschmolzen und fünf Stunden auf 150° C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr vorsichtig geöffnet, da ein sehr grosser Druck vorhanden war. Es hatte sich eine gelbe krystallinische Masse ausgeschieden, während die Salpetersäure schwach grün gefärbt war. Der Rohrinhalt wurde in ein Becherglas gespült, mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Nachdem der Körper mit Wasser gut ausgewaschen war, wurde er zerrieben und getrocknet. Seine Löslichkeit in Sodalösung und Natronlauge bewies, dass sich eine Säure gebildet hatte. Um diese zu reinigen, wurde sie wiederholt in wässeriger Sodalösung gelöst und durch verdünnte Salzsäure wieder ausgefüllt. Sie bildet so einen gelblichen, voluminösen Niederschlag, der mit heissem Wasser sehr sorgfältig

ausgewaschen werden muss, um ihn vollkommen von Chlornatrium zu befreien. Beim Trocknen schrumpft die Säure sehr zusammen und stellt dann eine sehr harte, krystallinische Masse dar.

Um festzustellen, wie viele Carboxylgruppen sich gebildet hatten, bestimmte ich durch Titration mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge die Basizität der Säure.

Um 0,15 g der Säure zu lösen, wurden 3,3 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge verbraucht.

Es war also eine einbasische Säure entstanden, zu deren Lösung theoretisch 3,4 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge verbraucht werden mussten.

Die Verbrennung ergab folgende Werte:

Kohlenstoffbestimmung.

0,1112 g Substanz gaben 0,2322 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 56,95 % C.

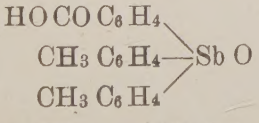
Berechnet:	Gefunden:
C = 57,40 %	56,95 %.

Wasserstoffbestimmung.

0,1112 g Substanz gaben 0,0458 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 4,57 % H.

Berechnet:	Gefunden:
H = 4,33 %	4,57 %.

Der Analyse entsprechend würde der entstandenen Verbindung folgende Formel zukommen:



Die Säure ist in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol vollkommen unlöslich. Sie ist nur in Ammoniak, Natronlauge und wässerigem Natriumkarbonat, in letzterem

unter Aufbrausen löslich und fällt auf Zusatz einer Säure wieder aus. Bis 300° C erhitzt, schmilzt sie nicht. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bildet sich zunächst eine voluminöse Kohle, die bei längerem Erhitzen vollständig verbrennt. Die Lösung in Natronlauge und wässerigem Natriumkarbonat besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch, der etwas an Cumarin erinnert.

Bei der Darstellung bildet sich neben der Säure eine geringe Menge eines stickstoffhaltigen Körpers, von dem sie sich nicht trennen lässt. Die Kohlenstoffbestimmungen fallen infolgedessen sehr leicht etwas zu niedrig aus.

Die Ausbeute war ziemlich befriedigend: 2 g Tritolylstibin lieferten 0,6 g Säure.

Lässt man in derselben Weise konzentrierte Salpetersäure auf das Tritolylstibin einwirken, so entsteht dieselbe Verbindung, jedoch mit weit grösseren Mengen der stickstoffhaltigen Substanz verunreinigt. Die Elementar-Analyse ergab infolgedessen immer zu niedrige Werte.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, meinen verbindlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die bereitwilligst mir erteilten wertvollen Ratschläge.